

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-239046

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	LE V	9166-4 J		
C 0 8 K 3/26	K G L	7167-4 J		
3/36	K G N	7167-4 J		
// C 0 8 J 9/06		8927-4 F		
(C 0 8 L 27/06				

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-2008	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月11日	(72) 発明者	石松 博史 山口県新南陽市政所町1丁目2番10号
		(72) 発明者	上坂 外志夫 山口県徳山市大字下上1009番地の1

(54) 【発明の名称】 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 1) 平均重合度400~1000の塩化ビニル系樹脂100重量部

2) ポリ(メチルメタクリレート)系加工助剤2~25重量部

3) 熱分解型発泡剤0.1~4重量部

4) 炭酸カルシウム1~25重量部

5) 沈降性シリカ0.1~2重量部

からなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。

【効果】 成形時の金型のロングラン性が優れ、かつ上記発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を用いて作製した塩化ビニル系樹脂発泡成形体は、表面硬度に優れたスキン層および均一微細な発泡セルを有するものとなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均重合度400～1000の塩化ビニル系樹脂100重量部、ポリメチルメタクリレート系加工助剤2～25重量部、熱分解型発泡剤0.1～4重量部、炭酸カルシウム1～25重量部および沈降性シリカ0.1～2重量部からなることを特徴とする発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂は、強度、耐熱性等の物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性等の化学的性質などが優れていることから、表面スキン層を有し、強度の大きい発泡成形体として建材等に使用することが試みられている。このような塩化ビニル系樹脂発泡成形体は、熱分解型有機発泡剤、熱分解型無機発泡剤等を使用し、押出成形で製造されている。例えば、特開昭60-8330号公報には、アゾ系化合物からなる熱分解型有機発泡剤と重炭酸ナトリウムからなる熱分解型無機発泡剤を併用し、さらにメタクリル酸エステル系樹脂、ならびに炭酸カルシウム、タルク、クレイ、アスベスト、シリカからなる群より選ばれる1種の充填剤を配合してなる高発泡性塩化ビニル系樹脂組成物が記載されており、この組成物から表面硬度の高い表面スキン層を有する発泡成形体を得ることができる。

【0003】しかしながら、上記高発泡性塩化ビニル系樹脂組成物には、組成物中の充填剤が成形過程においてビルドアップし、金型のロングラン性が低下するという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点に鑑みてなされたものであり、その目的は、成形時に金型のロングラン性を損なうことなく均質な発泡性を示し、表面硬度に優れた表面スキン層および均一微細な発泡セルを有する塩化ビニル系樹脂発泡成形体を得ることができる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明で使用される塩化ビニル系樹脂は、発泡成形体として使用されている従来公知のものが用いられてよく、塩化ビニルの単独重合体の他に、塩化ビニルと塩化ビニル以外の重合性単量体が共重合された共重合体、塩化ビニル以外の重合体に塩化ビニルをグラフトさせたグラフト共重合体等が使用できる。

【0006】上記重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類な

2

どがあげられる。これらは、単独で使用されてもよいし2種以上併用されてもよい。上記塩化ビニル以外の重合体としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等があげられる。

【0007】上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、小さくなると発泡後に収縮して発泡倍率が低下するとともに得られる発泡体の機械物性が低下し、大きくなると熔融粘度が高く発泡セルが不均一となるので、400～1000であり、好ましくは600～800である。本発明で使用されるポリメチルメタクリレート系加工助剤としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートを置換量とするメチルメタクリレート共重合体（メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、メチルメタクリレート-アクリルニトリル共重合体等）などがあげられる。

【0008】上記ポリメチルメタクリレート系加工助剤の平均重合度（共重合体の場合はポリメチルメタクリレート換算）は、小さくなると発泡セル生成時のセルの膜強度向上効果が低下して均一微細なセル構造をとることが困難となり、大きくなると熔融粘度が増加して発泡セルが不均一となるので、1500～45000が好ましい。

【0009】上記ポリメチルメタクリレート系加工助剤の添加量は、小さくなると発泡セル生成時のセルの膜強度向上効果が低下して均一微細なセル構造をとることが困難となり、多くなると熔融粘度が増加して発泡セルが不均一となるので、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して2～25重量部である。本発明で使用される熱分解型発泡剤は、塩化ビニル系樹脂の発泡に使用される従来公知のものが用いられてよく、例えば、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチルーN, N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物およびこれらを主成分とするものなどの熱分解型有機発泡剤、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムおよびこれらを主成分とするものなどの熱分解型無機発泡剤等があげられる。これらは単独で使用されてもよいし2種以上併用されてもよい。

【0010】上記熱分解型発泡剤の添加量は、小さくなると有効な発泡倍率を得ることが困難となり、多くなると微細な発泡セルを得ることが困難となるので、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.1～4重量部である。本発明で使用される炭酸カルシウムは、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、脂肪酸等で表面処理されたものが好適に用いられ、その平均粒径は、大きくなると不均一な発泡セル構造となるので、5 μ m以下が好ましい。

3

【0011】上記炭酸カルシウムの添加量は、少なくなると核形成剤としての機能が低下して不均一な発泡セル構造となり、多くなると溶融時の粘度が増加するとともに生成した発泡セルの膜強度が低下して発泡セルの形状を保持することが困難となるので、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して1~25重量部である。本発明で使用される沈降性シリカとは、ケイ酸アルカリ水溶液に酸を加えて得られる微粒子状シリカのことをいい、吸油量150ml/100g以上のものが好適に用いられ、その平均粒径は、大きくなると不均一な発泡セル構造となるので、10 μ m以下が好ましい。

【0012】上記沈降性シリカの発泡性塩化ビニル系樹脂組成物中の含有量は、少なくなっても多くなっても金型のロングラン性改善効果が低下するので、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.1~2重量部である。本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の構成は、上述の通りであり、さらに、発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の成形性、熱安定性等を向上させるために一般に使用されているジブチル錫マレート、ジブチル錫メルカプト、金属石鹸、鉛化合物などの熱安定剤、ステアリン酸、ステアリン酸エステル、ステアリルアルコール、ポリエチレンワックスなどの滑剤、可塑剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等が併用されてもよい。

【0013】本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物から発泡体を成形する方法としては任意の方法が採用され、例えば、押出成形法が好適に使用される。上記押出成形法としては、例えば、パイプダイによる異形成形法、セルカ発泡法、多孔ダイによる柱目状発泡外成形法*

〔押出機仕様〕

1. シリンダー：直径 30mm
2. スクリュー
 - 1) フルフライト コンスタント ピッチ型 (ピッチ30mm)
 - 2) $L/D=20$
 - 3) 圧縮比=3.0
3. 金型
 - 1) ランド長さ 49mm
 - 2) テーパー 32×16mm~32×5mm

〔成形条件〕

1. 成形温度：C₁ 130℃、C₂ 150℃、C₃ 180℃、D 180℃
2. スクリュー回転速度：40rpm

〔評価方法〕

1. 金型のロングラン性

ランニング後の金型内および金型出口における発泡性塩化ビニル系樹脂組成物のビルドアップ付着の状態を官能検査し、下記判定基準により金型のロングラン性を評価した。(5段階評価-5が最良)

- 5：ビルドアップ付着物なし
- 4：ビルドアップ付着物が金型内に若干あり
- 3：ビルドアップ付着物が金型内および金型出口の一部

4

*等があげられる。上記押出成形に使用される押出機としては任意のものが用いられ、例えば、単軸押出機、2軸押出機等が好適に使用される。

【0014】上記押出機による成形時の成形温度は、例えば、シリンダー温度が、供給側温度 (以下C₁ という) は80~140℃、中央部温度 (以下C₂ という) は100~160℃および排出側温度 (以下C₃ という) は130~190℃となされるのが好ましく、金型温度 (以下Dという) は120~190℃となされるのが好ましい。

【0015】

〔実施例〕以下、本発明の実施例を説明する。なお、「部」とあるのは「重量部」を意味する。(実施例1~6)表1に示した所定量の塩化ビニル樹脂 (平均重合度700)、ポリメチルメタクリレート系加工助剤、熱分解型発泡剤、炭酸カルシウムおよび沈降性シリカ、ならびにスズ系安定剤 (日東化成社製、商品名：TVS-8831) 2部およびステアリン酸 (花王社製、商品名：ルナックS-30) 1部をヘンシェルミキサーに供給して均一に混合し、発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0016】得られた発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を下記仕様の単軸押出機 (ユニオンプラスチック社製、型式：USV30-20) に供給し、下記成形条件で90分間ランニングして塩化ビニル系樹脂発泡成形体を得た。上記ランニング中の金型のロングラン性、ならびに得られた塩化ビニル系樹脂発泡成形体に関する各物性を下記評価方法で評価し、結果を表1に示した。

【0017】

にあり

2：ビルドアップ付着物が金型内および金型出口の全面にあり

1：ビルドアップ付着物が金型内および金型出口の全面にわたって著しくあり

2. 表面スキン層の有無

得られた塩化ビニル系樹脂発泡成形体の断面を光学顕微鏡で観察して表面スキン層の厚さを測定し、下記判定基準により表面スキン層の有無を評価した。(表面スキン

層有りが良)

表面スキン層有り:厚さ0.2mm以上

表面スキン層無し:厚さ0.2mm未満

3. 表面硬度

得られた塩化ビニル系樹脂発泡成形体表面のショア硬度をJIS K 6301に準じて測定し、下記判定基準により表面硬度を評価した。

【0018】(5段階評価-5が最も硬い)

5:90以上

4:90未満80以上

3:80未満70以上

2:70未満60以上

1:60未満

4. 表面性状

得られた塩化ビニル系樹脂発泡成形体表面のつやおよび凹凸の状態を官能検査し、下記判定基準により表面性状を評価した。

【0019】(5段階評価-5が最良)

5:つや優良、凹凸なし

4:つや良好、凹凸若干あり

3:つや可、凹凸あり

2:つやなし、凹凸あり

1:つやなし、凹凸著しくあり

5. 発泡セル状態(発泡セルの微細性および均一性)

得られた塩化ビニル系樹脂発泡成形体の断面を光学顕微鏡で観察し、下記判定基準により発泡セル状態を評価し*

*た。

【0020】(5段階評価-5が最良)

5:セルの径0.2~0.5mm、均一分散

4:セルの径0.2~0.7mm、均一分散

3:セルの径0.2~1.0mm、均一分散

2:セルの径0.2~1.0mm、やや不均一分散

1:セルの径0.5mm以上、不均一分散

6. 発泡倍率

得られた塩化ビニル系樹脂発泡成形体のみかけ密度をASTM D 1565に準拠して測定し、下式により発泡倍率を算出した。

【0021】発泡倍率=1.5/塩化ビニル系樹脂発泡成形体のみかけ密度

7. 収縮度

成形直後の最も膨張した状態の塩化ビニル系樹脂発泡成形体断面積(S_1)と冷却後の塩化ビニル系樹脂発泡成形体断面積(S_2)を測定し、下記判定基準により収縮度を評価した。(5段階評価-5が最も低収縮)

5: $S_2/S_1=0.9$ 以上

20 4: $S_2/S_1=0.9$ 未満0.8以上

3: $S_2/S_1=0.8$ 未満0.7以上

2: $S_2/S_1=0.7$ 未満0.6以上

1: $S_2/S_1=0.6$ 未満

【0022】

【表1】

		組 成							物 性						
		塩 化 ビ ニ ル 樹 脂	ポリメチルメ タクリレート 系加工助剤	熱分解型発泡剤		炭酸カル シウム	沈降性 シリカ	金型の ラン性	表面ス キンの有無	表面 硬度	表面 性状	発泡 セル 状態	発 泡 倍 率	収縮度	
		量 (部)	* 種類	量 (部)	** 種類	量 (部)	量 (部)								量 (部)
実 施 例	1	100	A	20	C	2	10	1	5	有	5	5	5	3.5	5
	2	100	A	5	C	2	10	1	5	有	5	5	5	2.7	5
	3	100	B	5	C	2	10	1	5	有	5	5	5	3.7	5
	4	100	A	20	D	2	10	1	5	有	5	5	5	3.7	5
	5	100	A	20	C	2	20	1	5	有	5	5	5	4.2	5
	6	100	A	20	C	2	10	0.5	5	有	5	5	5	4.3	5

* A — 三菱レーヨン社製、商品名:P-570 (平均重合度2000)

B — 三菱レーヨン社製、商品名:P-530 (平均重合度40000)

** C:重炭酸ナトリウム — 永和化成社製、商品名:FE-516

D:アゾジカルボンアミド — 三協化成社製、商品名:セルマイクC

*** 炭酸カルシウム — 丸尾カルシウム、商品名:GK-1

沈降性シリカ — 日本シリカ、商品名:ニブシルNS-KR

【0023】(比較例1)実施例1において、沈降性シリカを除いた以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

(比較例2)実施例1において、沈降性シリカに変えて乾式シリカ(日本アエロジル社製、商品名:アエロジル

—200)〔添加量1部〕を用いた以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

(比較例3)実施例1において、沈降性シリカに変えてビルドアップ防止剤(三共有機社製、商品名:NO-4406)〔添加量1部〕を用いた以外は実施例1と同様

にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

(比較例4) 実施例1において、塩化ビニル樹脂の重合度を300とした以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

(比較例5) 実施例1において、塩化ビニル樹脂の重合度を1400とした以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

*10 【表2】

* (比較例6) 実施例1において、炭酸カルシウムの添加量を30部とした以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

(比較例7) 実施例1において、熱分解型発泡剤の添加量を10部とした以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の形成および各評価を行い、結果を表2に示した。

【0024】

		物 性						
		金型のロングラン性	表面スキン層の有無	表面硬度	表面性状	発泡セル状態	発泡倍率	収縮度
比 較 例	1	1	有	4	4	4	3.4	4
	2	1	有	4	3	2	3.5	4
	3	3	無	2	1	1	1.8	1
	4	5	無	2	1	1	3.0	1
	5	5	無	2	1	1	3.0	4
	6	5	無	2	1	1	2.0	1
	7	5	無	2	1	1	3.5	3

【0025】

【発明の効果】本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の構成は前記した通りであり、塩化ビニル系樹脂に、特定のポリメチルメタクリレート系加工助剤、熱分解型発泡剤、炭酸カルシウムおよび沈降性シリカが特定量配合

されているから、成形時の金型のロングラン性が優れ、かつ上記発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を用いて作製した塩化ビニル系樹脂発泡成形体は、表面硬度に優れたスキン層および均一微細な発泡セルを有するものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
C08L 33:12)

識別記号 庁内整理番号
7242-4 J

F I

技術表示箇所